

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

③

FP1023US

(11)Publication number : 2002-256370

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

C22C 23/06

(21)Application number : 2001-060978

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP
MATSUSHITA MITSUhide

(22)Date of filing : 05.03.2001

(72)Inventor : INOUE AKIHISA
MATSUSHITA MITSUhide

(54) HIGH STRENGTH AND HIGH DUCTILITY Mg BASED ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Mg based alloy which contains Mg of ≥ 93 atomic %, preferably, ≥ 96 atomic %, and has high strength and high ductility.

SOLUTION: The Mg based alloy has a composition by atomic % expressed by the compositional formula of $\text{Mg}_{100-a-b}\text{Ln}_a\text{M}_b$ (wherein, Ln is one or more kinds of elements selected from Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and misch metals, or a mixed body of rare earth elements; M is one or more kinds of elements selected from Al and Zn; and $0.5 \leq a \leq 5$, $0.2 \leq b \leq 4$, and $1.5 \leq a+b \leq 7$ are satisfied), and has a crystal grain size of $< 2,000$ nm. A part or the whole region of the crystals has a long period hexagonal structure.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-256370

(P2002-256370A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl.⁷

C 2 2 C 23/06

識別記号

F I

C 2 2 C 23/06

ノート* (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-60978 (P2001-60978)

(22) 出願日 平成13年3月5日 (2001.3.5)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 500102826

松下 光英

宮城県仙台市太白区八木山南1-9-15-103

(72) 発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35 川内住宅11-806

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高強度高延性Mg基合金

(57) 【要約】

【目的】 Mgを93原子%以上、好ましくは96原子%以上含有し、高強度高延性を有するMg基合金を提供する。

【構成】 原子%による組成が、組成式 $Mg_{100-a-b}Ln_aMh_b$ (式中、Lnは、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luおよびミッシュメタルから選ばれる1種以上の元素または希土類元素の混合体、Mhは、Al、Znから選ばれる1種以上の元素、 $0.5 \leq a \leq 5$ 、 $0.2 \leq b \leq 4$ および $1.5 \leq a+b \leq 7$ である) により表わされ、結晶粒径は2000nm未満であり、該結晶の一部または全域に長周期六方構造を有していることを特徴とするMg基合金。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原子%による組成が、組成式 $Mg_{100-a-b} L_n a M_b$ (式中、Mは、Al、Znから選ばれる 1

種以上の元素、 L_n は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、およびミッシュメタルから選ばれる 1 種以上の元素または希土類元素の混合体、 $0.5 \leq a \leq 5$ 、 $0.2 \leq b \leq 4$ および $1.5 \leq a + b \leq 7$ である) により表わされ、結晶粒径は 2000 nm 未満であり、結晶中の一部または全域に長周期六方構造を有していることを特徴とする Mg 基合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、Mg 基合金に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、高強度と高延性を兼ね備えた Mg 基合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 熔融状態の合金を急冷することにより種々の組成において、非晶質合金および非常に微細な結晶を有する合金が得られることが知られている。これらの合金は急速凝固合金と呼ばれ、特にナノメートルサイズの微細な結晶からなる合金は、容易に高い冷却速度が実現される単ロール法によって製造される場合が多く、これまでに Fe 系、Al 系、あるいは Mg 系合金について数多くの急速凝固合金材料が得られている。

【0003】 なかでも、Mg 系急速凝固合金は Fe 族系急速凝固合金に比べて低比重で軽量であり、従来の Fe 族系急速凝固合金とは異なった新しいタイプの急速凝固合金材料として種々の分野への応用が期待されている。このような高強度な Mg 基合金として、特開平3-47941号公報特開平5-171331号公報などに開示されている Mg 系急速凝固合金がある。

【0004】 しかし、単ロール法によって作製できる Mg 系急速凝固合金の形状は薄帯に限られており、薄帯形状のままでは応用範囲が限定されるため、棒状などの種々の形状に加工が可能である急速凝固合金材料を開発することが求められている。そのため、アトマイズ法を用いて、粉末形状の急速凝固合金を作製し、ホットプレスや押し出し成型により目的形状に加工が容易な合金が、特開平07-003375号公報、特開平07-090462号公報などに開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特開平07-003375号公報、特開平07-090462号公報に開示されている Mg 基合金の引張り強度は 550MPa 前後の高い強度を有しているが、室温に保持した状態で脆化する現象が見られ、また、伸びも 2.5% 程度であり、従来のマグネシウム合金に比較して延性が良好であるとは言えなかった。そのため、構造材料としての応用範囲が狭く、実用化の観点から、500MPa 以上程度の強度を有し、延性が良好な Mg 基合金が強く求められていた。

【0006】 さらに、特開平07-090462号公報に開示されているような Mg 基急速凝固合金は、通常、Mg が 95 原子%未満であるために比重が高く、Mg の軽量という特性を阻害しており、Mg が 93 原子%以上である軽量な Mg 基合金が求められていた。そこで、本発明は、Mg を 93 原子%以上、より好ましくは 96 原子%以上含有し、高強度と高延性を兼ね備えた Mg 基合金を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、これらの現状に鑑みて、Mg 含有量が 93 原子%以上であり、高強度、高延性の Mg 基急速凝固合金材料を提供することを目的として鋭意検討を行った。その結果、Mg 基合金において、Mg に希土類元素および Zn、Al から選ばれる 1 種以上の元素を加えて、その組成を特定し、さらに結晶構造を限定することにより、500MPa 以上の降伏強度を有し、かつ 4.0% 以上の伸びを有する高強度と高延性を兼ね備えた Mg 基合金が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 すなわち、本発明は、原子%による組成が、組成式 $Mg_{100-a-b} L_n a M_b$ (式中、Mは、Al、Zn から選ばれる 1 種以上の元素、 L_n は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu およびミッシュメタルから選ばれる 1 種以上の元素または希土類元素の混合体、 $0.5 \leq a \leq 5$ 、 $0.2 \leq b \leq 4$ および $1.5 \leq a + b \leq 7$ である) により表わされ、結晶粒径は 2000nm 未満であり、結晶中の一部または全域に長周期六方構造を有することを特徴とする Mg 基合金である。

【0009】 本発明の Mg 基合金において、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu およびミッシュメタルから選ばれる 1 種以上の元素または希土類元素の混合体の含有量は 0.5 原子%以上 5 原子%以下、好ましくは 1.0 原子%以上 3 原子%以下である。

【0010】 本発明において、ミッシュメタルとは Ce を主成分とする希土類金属の混合体を意味し、安価に希土類金属を用いることができる。Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu およびミッシュメタルから選ばれる 1 種以上の元素または希土類元素の混合体の含有量が 0.5 原子%未満であると、本発明の長周期六方構造を得ることができず強度が低下し実用に供せない。また 5 原子%を越えると、材料の脆化がみられると共に比強度が低下してしまう。

【0011】 Al、Zn から選ばれる 1 種以上の元素の含有量は 0.2 原子%以上 4 原子%以下、好ましくは 0.5 原子%以上 2 原子%以下である。Al および Zn から選ばれる 1 種以上の元素の含有量が 0.2 原子%未満であると、本発明の長周期六方構造を得ることができないため、強度が低下し実用に供せない。また 4 原子%を越えると、材料の

脆化がみられるとともに伸びが低下し加工ができなくなる。

【0012】さらに、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、ミッシュメタル、ZnおよびAlの総和は、1.5原子%以上7原子%以下である必要がある。好ましくは2原子%以上4.55原子%以下、さらに好ましくは2.5原子%以上4原子%以下である。1.5原子%未満であると、長周期六方構造を得ることができず強度が低下してしまい、5原子%を越えると、材料の脆化が認められるために実用に供せない。

【0013】本発明においては、結晶粒径が2000nm未満であることが必要であり、好ましくは1000nm未満であり、さらに好ましくは300nm未満である。結晶粒径が2000nmを越えると、強度が低下してしまう。また結晶粒径の下限は限定されないが、通常の製造方法で作製した本発明のMg基合金の結晶粒径は50nm未満の粒径を得ることは困難である。

【0014】また、本発明においては、結晶構造が長周期六方構造を有することが必要である。本発明の長周期六方構造とは、マグネシウム単位胞c軸長さ(0.52nm)の整数倍を1周期として構造をなすものをいう。長周期六方構造の周期は、どのような測定方法によって測定しても構わないが、一般的に透過型電子顕微鏡により試料を観察し測定する。

【0015】例えば、透過型電子顕微鏡で試料を観察する場合は、合金より1mm程度の破片をサンプリングした後、透過型電子顕微鏡に供する観察試料を作製し、明視野像により観察を行い、その視野の中にある結晶粒から任意に1つを選択し、その制限視野内で電子回折図形を得る。次に、この回折図形を見ながら、結晶格子のc軸が晶帯軸と直交する、つまり電子線入射方向と直交する方位となるよう結晶粒を透過電顕の試料傾斜装置を用いて傾斜させる。

【0016】そのようにして得られた回折図形内から結晶格子の(0001)面に対応する回折斑点を見出す。さらに、回折図形中心と(0001)回折斑点との間において、これを何等分かに内分する位置に回折斑点があれば、c軸方向に長周期六方構造を持っていると判断することができる。また、その周期の長さは、マグネシウム単位胞のc軸長さと内分数の積である。本発明において周期の数は限定されないが、3周期以上であることが好ましい。

【0017】本発明のMg基合金は、急速凝固または成型や加工などにより目的形状にした後に、本発明の結晶粒径および長周期六方構造であれば、延性の改善や強度の上昇のために、熱処理や鍛造などの追加工を行うことが可能であり、従来のMg合金と同等に成型および加工ができることから、本発明のMg基合金は工業的に有益である。

【0018】また、本発明のMg基合金は、急速凝固時

に化合物が生じない程度にNi、Co、Ga、Cuの元素を2原子%以下の範囲で添加し、強度や延性をさらに向上させた材料を提供することができる。

【0019】本発明のMg基合金は、例えば、ガスアトマイズ法を用いて熔融状態から急速に凝固させて粉末形状の急速凝固合金を作製し、該合金を加工をしながら成型することにより作製することが可能であり、また金型鋳造法を用いて熔融状態から急速に凝固させてバルク形状の急速凝固合金を作製し、該合金を目的形状に加工することにより作製することも可能である。

【0020】ガスアトマイズ法を用いる場合は、熔融合金を急速に凝固させるために100kgf/cm²以上のガスを用いる高圧ガスアトマイズ法を用いることが望ましい。金型鋳造法を用い、大型の製品を作製する場合には、冷却速度が高いCu製鋳型を用いた金型鋳造が好ましく、さらには、高圧状態で鋳造が可能な高圧ダイキャスト装置を用いた金型鋳造法が好ましい。

【0021】なお、本発明において、ガスアトマイズ法を用いる場合、従来公知の各製造法で用いられている製造条件により容易に作製することができる。例えば、本発明の合金組成からなる母合金を、アルゴン雰囲気下において、ストッパーと孔径0.5mm～5.0mmのセラミックスノズルを兼ねたセラミックスルツボ中で熔融した後、アルゴン雰囲気下、噴出圧0.2～5.0kgf/cm²で溶湯をノズルから押し出し、30～200kgf/cm²の圧力で噴出させたArなどの不活性ガスでアトマイズすることにより球形粉末状の急速凝固合金を得ることができる。

【0022】さらに、球状粉末形状の急速凝固合金を押し出し容器に充填した後、室温または加熱を行いながら押し出し比3～20の押し出し成型を行うことにより容易に本発明のMg基合金からなる成型材を作製することができる。押し出し比が3未満であると熱間で成形しても粉末が固化されず粉末が単に熱処理されるだけになってしまい長周期六方晶構造を有する成型材が得られず、押し出し比が20を超えると固化成形の際に用いるビュレットの破壊などにより成形が困難になるので好ましくない。

【0023】さらに、本発明のMg基合金は製造方法は特に限定されず、前記以外の液体急冷法である単ロール法、双ロール法、融液抽出法等を用いて、薄帯状やフィラメント状等の目的形状に近い製造方法を選択し、さらに加工および熱処理を施すことにより、種々の形状を有する本発明のMg基合金が容易に得られる。

【0024】

【実施例】次に、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

Mg₉₇Y₂Zn₁(原子%)からなる合金を、アルゴン雰囲気中下、BN製ストッパーと孔径2.0mmのBNノズルを備えたアルミナルツボ中で300g熔融した後、6

50℃でアルゴン雰囲気下、噴出圧0.5kgf/cm²でノズルから溶湯を押し出し、溶湯となす角を45度に配置された18個の直径1mmの高圧ガスアトマイズノズルから100kgf/cm²の圧力で噴出させた4NのArガスによりアトマイズを行い、平均粉末粒径35μmの球状の急速凝固粉末を作製した。

【0025】得られた粉末を銅からなる直径30mmのピュレットに装入し、押し出し成型を行った。押し出しの温度は573K、押し出し比10で成型を行った。成型後の試料は機械加工によりピュレット部分を削除し成型材とした後に、各種試験および観察に供した。

【0026】引張り試験にはインストロン引張り試験機を用い、ひずみ速度 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で試験を行い降伏強度および伸びを測定した。結晶粒径および長周期六方構造の測定は、試料中から5ヵ所サンプルを行い観察試料とし、透過型電子顕微鏡（日本電子製JEM-3000F）を用いて観察を行った。結晶粒径についてはおのおの観察試料から200000倍の観察において10視野の観察を行い結晶粒径とした。

【0027】また、周期構造においては、おのおの観察試料から5個の結晶を任意に選択し、それぞれの結晶粒について制限視野電子回折図形を得た。この回折図形

を見ながら、Mgのc軸が電子線入射方向と直交するよう結晶粒を透過電顕の試料傾斜装置を用いて傾斜させた。今回の場合、[010]入射となるよう傾斜させ、カメラ定数を150cmとして回折図形を撮影した。このようにして得られた回折図形から、回折図形中心とMg(0001)回折斑点との間において、これを3等分に内分する位置に回折斑点が見出された。

【0028】これより、Mgのc軸方向に長周期六方構造を持っており、その周期の長さはMg単位胞c軸長さの3倍（1.56nm）であることが判った。以上の試験および観察より、結晶粒径140nm、3周期の長周期六方構造を有しており本発明のMg基合金であった。引張り試験の結果、実施例1で作製した材料の降伏強度は600MPaであり伸びは5%であった。

【0029】実施例2～6および比較例1～4実施例と同様に表1に示す組成について、ガスアトマイズ法により球状粉末形状の急速凝固合金を作製した後に、押し出し法により成型材を作製し、各種試験および観察に供した。

【0030】

【表1】

	合金組成	結晶粒径 (nm)	長周期六方 構造の周期	降伏強度 (MPa)	伸び (%)
実施例2	Mg ₉₇ Y ₂ Al ₁	200	3	520	4.5
実施例3	Mg ₉₇ Mm ₂ Zn ₁ (Mm:ミッシュメタル)	120	3	610	4.2
実施例4	Mg ₉₇ Y ₂ Zn _{0.5} Al _{0.5}	160	3	580	4.3
実施例5	Mg ₉₇ La ₂ Zn ₁	180	3	590	4.1
実施例6	Mg ₉₇ Ce ₂ Zn ₁	170	3	600	4.2
比較例1	Mg _{99.5} Y _{0.4} Zn _{0.1}	1500	なし	280	4.8
比較例2	Mg ₈₅ Y ₁₀ Zn ₅	200	2	480	1.1
比較例3	Mg ₉₀ Y ₉ Zn ₁	200以下	なし	480	0.5
比較例4	Mg ₉₂ Y ₂ Zn ₈	500	3	540	2.0

【0031】比較例5

実施例と同様にMg₉₇Y₂Zn₁の組成を有する合金をガスアトマイズ法により球状粉末形状の急速凝固合金を作製した。その粉末を用い、押し出し比2押し出し温度573Kで押し出しを行った後成型材とし、各種試験を行った。比較例3の場合、透過型電子顕微鏡による観察により長周期六方構造を有していなかった。また、降伏強度は350MPaであり、実施例1に比べて降伏強度が高いといえない。

【0032】比較例6

市販のマグネシウム合金（AZ91）を実施例1と同様に引張り試験をした。降伏強度は220MPa、伸びは3.3%であった。

【0033】実施例1～6および比較例1～4から明ら

かなように、実施例1～4の成型材は、本発明のMg基合金であるので、500MPa以上の降伏強度を有し、かつ4.0%以上の伸びを有しており、比較例4に示す従来のMg合金に比べて高強度を有しており、延性も保持している。比較例1～2は本発明のMg基合金の組成範囲から逸脱しているため、強度が低く、また比較例3は、その結晶構造が本発明の長周期六方構造を有していないため350MPa程度の強度しか得られなかった。

【0034】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明のMg基合金は高強度と高延性を兼ね備えているため、従来のMg合金では使用が不可能だった部位などにおいても本発明の合金が使用できるとともに、従来、Mg合金を使用していた部品においても小型化が可能になる。

フロントページの続き

(72)発明者 松下 光英

宮城県仙台市太白区八木山南一 一 九 一 五

一 一 〇 三